UEBER DAS VERHALTEN DES α-DIAZO-NAPHTALINS GEGEN ALKALISCHE FERRID-CYANKALIUM-LÖSUNG.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

LEO SCHLEIN,

KÖNIGINHOF A. E. (BÖHMEN).

LEIPZIG,

DRUCK VON METZGER & WITTIG.

1894.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0003

UEBER DAS VERHALTEN DES α-DIAZO-NAPHTALINS GEGEN ALKALISCHE FERRID-CYANKALIUM-LÖSUNG.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

LEO SCHLEIN,

KÖNIGINHOF A. E. (BÖHMEN).

LEIPZIG,

DRUCK VON METZGER & WITTIG.

1894.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Eug. Bamberger unternommen und vom Mai 1893 bis Mai 1894 in der analytischen Abtheilung des eidgenössischen Polytechnikums ausgeführt.

Es ist mir angenehme Pflicht, dem genannten Herrn auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen für die Ueberlassung des Themas und für die vielfache wissenschaftliche Unterstützung während der Ausführung desselben.

Einleitung.

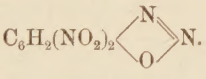
Die Diazoverbindungen waren seit ihrer Entdeckung durch Peter Griess 1858 der Gegenstand eifrigen Studiums gewesen; die bis jetzt allgemein anerkannte Theorie dieser Verbindungen wurde zuerst von Kekulé in dessen Lehrbuch der organischen Chemie aufgestellt.

Die Ansicht, welche Griess über die Constitution der Diazoverbindungen hatte, kann heute nur noch historisches Interesse beanspruchen und wird am besten klar aus der von ihm aufgestellten Formel des Diazodinitrophenols:

Griess:

$$C_6\begin{cases} OH \\ (NO_2)_2 \\ N_2 \\ H \end{cases}$$

Kekulé:



Die Beziehungen des Diazobenzols zu den wichtigen Körperklassen der Kohlenwasserstoffe, der Phenole und der Halogensubstitutionsprodukte, die schon Griess bekannt waren und die erst in letzter Zeit experimentell vereinfacht wurden,[1]) liessen sich sämmtlich nach der Kekulé'schen Formel erklären.

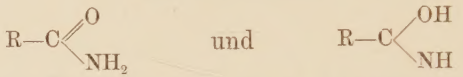
Vor einigen Jahren wurden Beobachtungen bekannt, aus welchen man schliessen musste, dass Diazokörper in zwei

[1]) Sandmeyer, B. 18, 960.

tautomeren Formeln reagiren, indem dieselben einerseits zu Azoverbindungen, $C_6H_5N = N.OH$ Diazoform, andererseits als Nitrosamine, $C_6H_5.NH.NO$, zu Hydrazinderivaten führen.

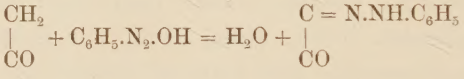
Die dabei entstehenden Verbindungen waren damals nicht näher aufgeklärt.[1])

Das Beispiel einer ähnlichen Tautomerie, durch die Imidgruppe veranlasst, bilden die Säureamide, welche nach den beiden Formeln



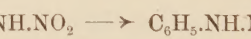
reagiren.[2])

Die Untersuchungen über die Einwirkung alkalischen Diazobenzols auf aliphatische Aldehyde und Ketone von Eug. Bamberger und P. Wulz[3]) führte zur Bildung von Hydrazonen



und schien die Nitrosoformel des Diazobenzols zu bestätigen.

Der wichtigste Beitrag zur erwähnten Constitutionsfrage wurde von Eug. Bamberger und Storch erbracht[4]) durch die Entdeckung der Diazobenzolsäure, welche durch eine Reduction zu Phenylhydrazin,



als Phenylnitramin identificirt wurde.

Die Bildung der Diazobenzolsäure erklärt sich am ungezwungensten durch die Annahme des in alkalischer Lösung bestehenden Nitramins, das demnach ein Zwischenprodukt des Diazobenzols und der Diazobenzolsäure ist.

---

[1]) Pechmann, Jenisch, B. 24, 3254.
[2]) B. 23, 103; 25, 1435.
[3]) B. 24, 2793. [4]) B. 26, 471.

$C_6H_5.N = N.OH$ in saurer Lösung,
$C_6H_5.NH.NO$ in alkalischer Lösung oxydirt
$C_6H_5.N\ .NO$
$\quad\ \ |$ und dies durch Wanderung des O-Atoms
$\quad\ OH$
$C_6H_5.NH.NO_2$ Phenylnitramin-Diazobenzolsäure.

Von diesem Gesichtspunkte aus wurden die vorliegenden Untersuchungen vorgenommen, dieselben beanspruchten ein um so grösseres Interesse, da man dadurch zu dem Analogon des von Bamberger und Storch beschriebenen Nitrosobenzol, dem Nitrosonaphtalin gelangen konnte, eine Annahme, die sich jedoch nicht bestätigt hat.

Wie im experimentellen Theile näher erörtert wird, erhält man bei der alkalischen Oxydation des Diazonaphtalins

1. Azonaphtalin, $C_{10}H_7.N = N.C_{10}H_7$.
2. Naphtylamin, $C_{10}H_7.NH_2$.
3. Naphtalindiazoxyd, $C_{10}H_6\langle{}^{N}_{O}\rangle N$.
4. Diazonaphtalinsäure, $C_{10}H_7.NH.NO_2$.

Die Bildung sämmtlicher 4 Körper erklärt sich aus der vorübergehenden Entstehung des Isodiazonaphtalins, $C_{10}H_7.NH.NO$, dem alkalischen Umlagerungsprodukt des Diazonaphtalins.

1. Azonaphtalin:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7.N\,H.NO \\ C_{10}H_7.N\,H.NO \end{matrix} = \begin{matrix} C_{10}H_7.N \\ \| \\ C_{10}H_7.N \end{matrix} + N_2O + H_2O.$$

2. Naphtylamin:

$$\begin{matrix} C_{10}H_7.NH.\,NO \\ H.\,OH \end{matrix} = C_{10}H_7.NH_2 + HNO_2.$$

3. Naphtalindiazoxyd:

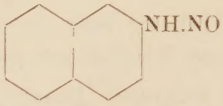
$$C_{10}H_6.H.N\langle{}^{OH}_{\ }.\ N.O = C_{10}H_6\langle{}^{N}_{O}\rangle N + H_2O.$$

4. Naphtalindiazosäure:

$$C_{10}H_7.N\overset{OH}{\diagup} . NO \longrightarrow C_{10}H_7.NH.NO_2.$$

Das Zwischenprodukt, das Isodiazonaphtalin, konnte bei dieser Operation niemals isolirt werden, wahrscheinlich wegen zu grosser Verdünnung der alkalischen Lösung. Die Existenz desselben ist nach den letzten Arbeiten[1]) zweifellos geworden.

Das β-Isodiazonaphtalin



entsteht bei der Oxydation einer alkalischen β-Diazonaphtalinlösung mit Ferridcyankalium.

Es unterscheidet sich vom β-Diazonaphtalin durch die Schwerlöslichkeit, die Beständigkeit der alkalischen Lösung und vor Allem durch die Unfähigkeit, mit Phenolen bei Gegenwart von Alkali Azofarbstoffe zu bilden.

Das α-Naphtylnitrosamin, $C_{10}H_7.NH.NO$, wurde erhalten durch Einwirkung von concentrirter NaOH auf Diazonaphtalin. Seine Eigenschaften entsprechen den für den β-Körper angeführten.

Ausserdem haben Schraube und Schmid[2]) das Phenylnitrosamin in der Form der Alkalisalze erhalten: durch Eintragen von Paranitrodiazobenzolchlorid in Alkali.

Eine weitere Stütze für die Annahme des Nitrosamins als Zwischenprodukt ist die von Bamberger[3]) angegebene Darstellungsmethode der Diazosäure durch Oxydation von α-Isodiazobenzolkalium mit alkalischer Ferridcyankaliumlösung.

Vorliegende Arbeit bildet demnach einen Beitrag zur Kenntniss der Diazoverbindungen.

---

[1]) Bamberger, B. 27, 680. [2]) B. 27, 514. [3]) B. 27, 915.

Experimenteller Theil.

Oxydation des Diazonaphtalins.

10 g α-Naphtylamin, fein gepulvert, werden in 45 ccm Salzsäure von 38 % eingetragen. Der dadurch entstandene Brei wird im Dampfbade erwärmt, bis Alles gelöst ist und dann auf Zimmertemperatur abgekühlt, wodurch man sicher ist, kein unverändertes Naphtylamin zu besitzen, weil das salzsaure Salz in Salzsäure schwer löslich ist.

Den so erhaltenen Brei versetzt man direkt mit kleinen Eisstückchen oder Schnee, wodurch die Temperatur auf — 10 bis — 12° C. sinkt, so dass es nicht nothwendig ist, von aussen zu kühlen.

Am besten wird in einer flachen Schale diazotiirt, für 10 g Naphtylamin 4,8 g reines $NaNO_2$, das man vor dem Gebrauche leicht umkrystallisiren kann.

Das im Handel erhältliche α-Naphtylamin ist in der Regel sehr dunkel gefärbt und muss im CO_2-Strome destillirt werden.

Reines Naphtylamin wurde von Kahlbaum, Berlin, bezogen, das direkt verwendet werden konnte.

Die fertige Diazolösung ist braungelb gefärbt, enthält stets etwas Niederschlag und wird zweckmässig filtrirt, indem man durch Hinzufügen von Eis dafür Sorge trägt, dass die Temperatur — 4° C. nicht übersteigt.

Die so vorbereitete Diazolösung wird in dünnem Strahle in eine gut gekühlte

alkalische Ferridcyankaliumlösung

gegossen, auf folgende Weise bereitet: 100 g Ferridcyankalium, fein gepulvert, in 300 g heissen Wassers gelöst und 55 g KHO hinzugefügt. Der dadurch entstandene Niederschlag von ausgesalzenem Ferridcyankalium löst sich später und wirkt nicht störend.

Ist die so vorbereitete Lösung von Ferridcyankalium auf — 4° C. abgekühlt, so lässt man die Diazolösung einlaufen, rührt fleissig und sorgt durch weiteres Eintragen von Eis für niedrige Temperatur.

Bei normalem Verlauf dieser Operation bleibt die Lösung Anfangs klar, der entstehende Niederschlag löst sich immer schwerer auf und der letzte Theil der Diazolösung verursacht ein leichtes Schäumen, das beim Umrühren verschwinden muss.

Das Volumen der beiden vereinigten Lösungen beträgt mit dem Eis 600 ccm.

Die angegebenen Mengenverhältnisse von K_3FeCy_6 und KHO entsprechen nicht genau der Theorie, sie sind das Resultat einer langen Versuchsreihe und haben sich als beste erwiesen.

Schon geringe Aenderungen dieser Mengen, z. B. 50 g KHO statt 55 g bedingen stürmischen Verlauf der Oxydation, ein plötzliches Aufschäumen der Lösung und Bildung von harzigen Nebenprodukten, welche zwar niemals ganz vermieden werden können, deren zu grosse Bildung jedoch die Ausbeute der anderen Oxydationsprodukte bedeutend reducirt.

Wie über die angewendeten Mengenverhältnisse, wurden auch über die Zeitdauer Versuche angestellt und der normalste Verlauf nach 14 h constatirt.

Nach dieser Zeit ist die Oxydation vollständig beendet, wovon man sich leicht mit Hilfe des R-Salzes, β-Naphtoldisulfosäure, 2 : 3 : 6, überzeugen kann.

Die Anwesenheit des Isodiazokörpers konnte nicht nachgewiesen werden.

Zur Prüfung auf Diazosalz werden einige Tropfen des Oxydationsgemisches abfiltrirt, verdünnt und mit der R-Salzlösung versetzt; es darf, wenn die Oxydation vollendet ist, erst nach einigen Minuten eine schwache Rothfärbung eintreten.

Während der ganzen Dauer der Oxydation bleibt die Temperatur auf 0° C., wie überhaupt das Einhalten der niedrigen Temperatur für das Gelingen der Oxydation Bedingung ist.

Ist die Oxydation beendet, so enthält die Flüssigkeit

1. etwas braunes Harz,
2. Krystalle von gelbem Blutlaugensalz,
3. Krystalle von rothem Blutlaugensalz.

Nach kräftigem Umrühren wird durch ein Faltenfilter filtrirt und dadurch das Oxydationsgemisch in einen Niederschlag N und das Filtrat F getrennt.

Das Filtrat F überlässt man in flachen Schalen der Zimmertemperatur und verarbeitet zuerst den Niederschlag N, weil derselbe schon nach kurzer Zeit, weil alkalisch, sich in eine braunschwarze pechartige Masse verwandelt, deren Reinigung dann nicht mehr gelingt.

Niederschlag N enthält:

1. harzartige Körper,
2. Azonaphtalin,[1])
3. Naphtylamin,[1])
4. Ferrocyanwasserstoffsaures Na,
5. Spuren von Naphtylferrocyanwasserstoffsäure.

Die Trennung und der Nachweis derselben wurde folgendermassen durchgeführt:

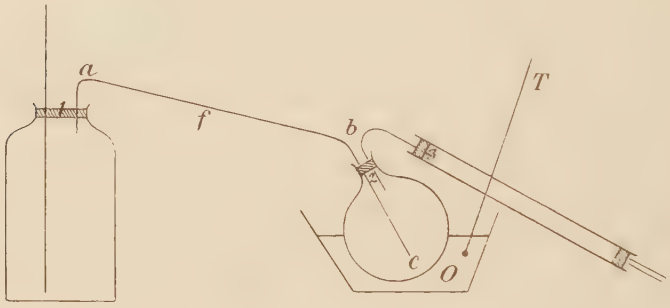
Der Niederschlag N wird in verdünnter KHO vertheilt, was eine braune unansehnliche Flüssigkeit ergibt, die unfiltrirbar ist. Auf Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4, 1 : 4, die Flüssigkeit bleibt alkalisch, ballt sich der Niederschlag und wird durch Wolle filtrirt.

---

[1]) Wegen Bildung derselben in der Einleitung.

Auf dem Filter bleibt das Azonaphtalin und α-Naphtylamin, mit sehr viel Harz durchsetzt, so dass die Reindarstellung nur nach vielen vergeblichen Versuchen gelang und zwar am besten mit überhitztem Wasserdampf.[1])

Die Resultate der Reinigung mit überhitztem Wasserdampf waren nicht nur bei dieser Operation, sondern auch bei der später beschriebenen des Nitronaphtylamins, des Umlagerungsproduktes der Diazosäure, so vortreffliche, dass der dazu benützte Apparat nebenstehend skizzirt ist.



a b c ist ein enges, 10—12 cm langes Kupferrohr, das vor dem Gebrauche ausgeglüht wird, um es leicht biegsam zu machen.

1, 2, 3 sind Korkzapfen.

f Flammen zum Glühen des Kupferrohres.

O Oelbad.

T Thermometer.

Die bei 100° getrocknete Substanz kommt in den geräumigen Destillationskolben, das Oelbad wird auf 110° C. erwärmt und dann der Wasserdampf durchgeleitet, der bei *f* auf die nothwendige Temperatur erhitzt wird.

Die Substanz bläht sich stark auf, es destilliren bald rothe Tropfen über, die an der Glaswand erstarren. Die Temperatur des Oelbades wurde bis 210° C. gesteigert.

[1]) Wurde auf einen Rath des Herrn Prof. Bamberger ausgeführt. Die Literatur enthält darüber keine Angaben.

Das Destillat enthält das Azonaphtalin und α-Naphtylamin.

Das Naphtylamin mit HCl aufgenommen und die freie Base durch den Siedepunkt und Naphtameïnbildung mit $FeCl_3$ nachgewiesen.

Das zurückbleibende Produkt mit heissem Alkohol ausgekocht, es bleibt das Azonaphtalin zurück, das, aus Eisessig umkrystallisirt, nicht bis zur Constanz den Schmelzpunkt 175° hatte.

Nietzki und Goll beschreiben α-α-Azonaphtalin Schmelzpunkt 190°,[1]) α-β-Azonaphtalin Siedepunkt 136°.[2])

Löste sich in concentrirter H_2SO_4 mit rein blauer Farbe, Fällung auf Wasserzusatz in braunen Flocken.

Das Aussehen des Körpers, die Schwerlöslichkeit in Alkohol, die rein blaue Lösungsfarbe in concentrirter H_2SO_4, die braune Flockenfällung auf Wasserzusatz lassen keinen Zweifel, dass der so erhaltene Körper Azonaphtalin ist. Die vollständige Reinigung bis zum constanten Schmelzpunkt konnte wegen Substanzmangel nicht ausgeführt werden.[3])

Das alkalische Filtrat des Niederschlages N enthält ausgesalzene Ferrocyanwasserstoffsäure und Spuren von $C_{10}H_7.H_3FeCy_6$.

Auf Zusatz von Säure fällt ein gelber Niederschlag, der getrocknet in Alkohol löslich ist und auf Zusatz von Aether in weissen Flocken gefällt wird, die Anfangs für reine Naphtylferrocyanwasserstoffsäure gehalten wurden.

Eine N-Bestimmung zeigte, dass nur ein Gemenge beider Säuren vorlag, was auch durch Erhitzen mit Alkali constatirt werden konnte, indem der für diese Säure charakteristische Isonitrilgeruch[4]) nur sehr schwach beobachtet wurde.

Der durch Aether gefällte Niederschlag zeigt folgendes Verhalten: Anfangs weiss und trocken, färbt sich derselbe, auf Porzellan gestrichen, selbst im Exciccator, grünlich; zer-

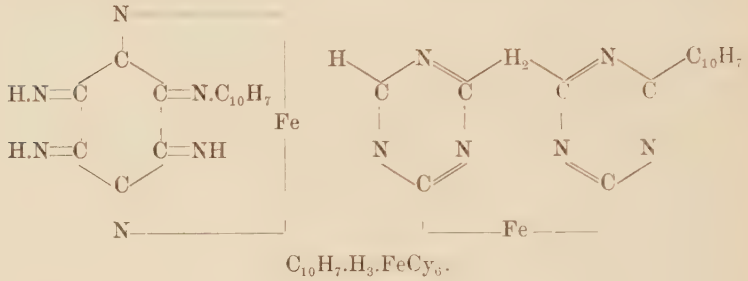
[1]) B. 18, 298, 3252. [2]) B. 20, 612.

[3]) Wahrscheinlich liegt ein Gemenge beider Modifikationen vor.

[4]) Bamberger, B. 26, 478.

fliesst, um nach kurzer Zeit wieder weiss und trocken zu werden.

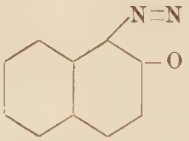
Die für Naphtylferrocyanwasserstoffsäure in Betracht kommenden Formeln sind:



$C_{10}H_7.H_3.FeCy_6$.

α-β-Naphtalindiazoxyd, $C_{10}H_6.N_2.O$.

Wird das Filtrat F bei Zimmertemperatur an einem dunklen Ort 24^h stehen gelassen, am besten in flachen Schalen,[1]) so scheidet sich ein schön krystallisirter, bernstein- bis gelbroth gefärbter Körper ab, dessen Constitution aus seinen Derivaten und der Analyse als α-β-Naphtyldiazoxyd festgestellt wurde.



Die Ausbeute ist eine sehr reichliche und beträgt bei gut geleiteter Operation 15 % des Naphtylamins.

Sind zu reichliche Harzmengen aufgetreten, so bleibt das Filtrat ohne Ausscheidung, ebenso wenn die Lösung zu verdünnt ist.

In diesem Falle gewinnt man das Diazoxyd durch Behandlung des alkalischen Filtrates mit Ligroin. Die vereinigten

[1]) Die Krystalle haften stark an der Wandung und können aus einer Schale am besten entfernt werden.

Ligroinauszüge werden mit $CaCl_2$ getrocknet, filtrirt und das Ligroin so weit abdestillirt, bis die Lösung an den Rändern des Destillationskölbchens eine krystallinische Ausscheidung zeigt. Die Destillation wird unterbrochen und die Lösung an dunklem Orte der Krystallisation überlassen.

Das Diazoxyd ist in den gewöhnlichen Solventien sehr leicht löslich, z. B. in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig.

Aus Ligroin krystallisirt es in langen Nadeln, aus dem alkalischen Filtrate in derben, diamantglänzenden Krystallen von rhombischem Habitus. Die Extraction mit Ligroin ist in allen Fällen gelungener Oxydation nicht nothwendig; das freiwillig sich abscheidende Diazoxyd ist nach zweimaliger Reinigung analysenrein. Schmelzpunkt 94,5—95° C. (R.)

Zur Reinigung löst man das Produkt in heissem Alkohol, filtrirt die heisse Lösung und versetzt mit Wasser bis zur bleibenden Trübung.

Die milchige Flüssigkeit überlässt man an dunklem Orte 1—2 Tage der Krystallisation.

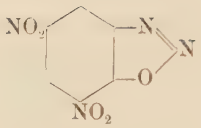
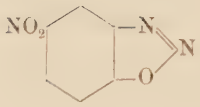
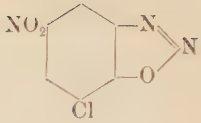
Die Ausbeute bei der Reinigung ist sehr gut, das Aussehen des gereinigten Diazoxydes reiner gelbroth als des rohen.

Analyse:

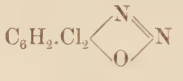
0,243 g Substanz, 0,6263 CO_2, 0,7650 H_2O.
0,1057 „ „ 0,2732 CO_2, 0,342 H_2O.
0,1124 „ „ 16,3 ccm N bei 11° C., 721 mm.

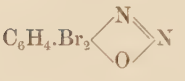
Berechnet:	für $C_{10}H_6.N_2.O$	Gefunden:
C = 70,8		70,3, 70,5.
H = 3,4		3,5, 3,6.
N = 16,2		16,4.

Substituirte Diazoxyde des Benzols wurden schon von Griess beschrieben (Annalen 113, 201), erhalten durch Diazotiiren von Amidophenolen, die im Kern negative Substituenten enthalten.

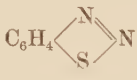
Ferner sind beschrieben:

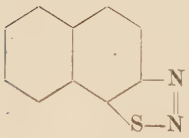
 Schmitt und Glütz, B. 2, 52,

 Böhmer, Journal 24, 449.

Tetrazodiphenol. Schütz. B. 21.

Die analogen Verbindungen

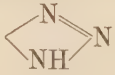
 Phenylendiazosulfid,

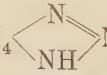
 Naphtylendiazosulfid,

sind erst in letzter Zeit von Jacobson und Schwarz dargestellt worden.

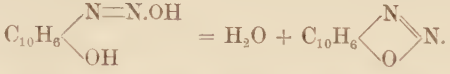
Die ringförmige Bindung bedingt eine grosse Stabilität des Moleküls, die den Diazokörpern fehlt.

Demnach ist das Diazoxyd nur wenig reactionsfähig, wie aus seinem Verhalten gegen Alkalien und Säuren hervorgeht.

Diese Eigenschaft theilt es mit den Azimiden, welche die ringförmige Gruppe  enthalten.

Wie das Azimidobenzol,  , als inneres Anhydrid des einseitig diazotiirten Orthodiamins aufgefasst werden

kann, so ist das Naphtyldiazoxyd ein Anhydrid des Diazo-β-Naphtols,



Die geringe Reactionsfähigkeit des Azoimids wurde vor kurzer Zeit nachgewiesen.[1])

Das Diazoxyd ist nicht nur in den gewöhnlichen Solventien löslich, sondern auch in verdünnten Säuren, wie HCl und H_2SO_4, ferner in wässerigen Alkalien.

Erst rauchende HNO_3 und alkoholische Alkalien führen eine Zersetzung derselben herbei.

Verhalten des Diazoxydes gegen wässerige Alkalien.

2 g Diazoxyd, fein gepulvert, in 200 ccm KHO 5% eingetragen und im Dampfbade erwärmt.

Das Diazoxyd löst sich vollständig bei längerem Erwärmen auf. Von einem braunen Harze, in ganz geringer Menge, wurde abfiltrirt und die Lösung im Ganzen 2 h auf 80° C. gehalten.

Nach dem Erkalten scheidet sich das Diazoxyd in grossen Krystallen aus mit dem richtigen Schmelzpunkt und zwar freiwillig nach 1—2 Tagen oder sofort auf Säurezusatz.

Die Unveränderlichkeit gegen Alkalien beweist am besten die Widerstandsfähigkeit der Gruppe .

Verhalten gegen methylalkoholisches Kali.

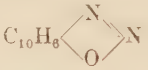
Das Diazoxyd in Methylalkohol gelöst und mit 10% methylalkoholischem Kali längere Zeit gekocht, bewirkt die Bildung eines Niederschlages, der abfiltrirt einen blauen, farbstoffartigen Körper bildet.

---

[1]) Nietzki und Prinz, B. 26, 2960.

Das Filtrat weiter erwärmt und mit Wasser zersetzt gibt eine braune Krystallmasse nach dem Ansäuern.

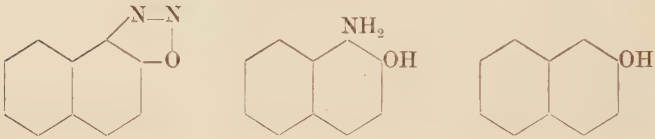
Zwei Mal umkrystallisirt, Schmelzpunkt 120. 121°, wurde mit Chloroform und Alkali als β-Naphtol identificirt. In diesem Falle bewirkt das Alkali eine Abspaltung des N:



Reduction des Diazoxydes

war für die Constitution desselben entscheidend und ergab:

1. Amido-β-Naphtol,
2. β-Naphtol.



10 g $SnCl_2$ wurden in starker HCl gelöst, die Lösung durch Erwärmen mit Sn geklärt und 2 g Diazoxyd eingetragen.

Der Verlauf der Reduction ist ein äusserst heftiger; die Lösung färbt sich grün, nach kurzer Zeit tritt vollständige Entfärbung ein und beim Erkalten scheidet sich ein schön krystallisirter Körper in farblosen glänzenden Blättchen aus, der nach dem Abfiltriren und Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 121° und mit Diazobenzolsulfonsäure, $CHCl_3$ + NaOH, als β-Naphtol erkannt wurde.

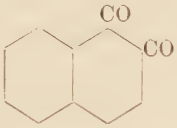
Das Filtrat des β-Naphtols mit starker HCl versetzt, gibt nach kurzer Zeit farblose Nadeln.

Aus Wasser umkrystallisirt, Schmelzpunkt 180°, wurde durch folgende Reactionen als α-Amido-β-Naphtol identificirt.

Bildung des β-Naphtochinons mit $FeCl_3$.

Wird das Reductionsprodukt in überschüssige, kalte $FeCl_3$-Lösung eingetragen, so scheidet sich das Naphtochinon chemisch

rein in glänzenden Nadeln aus. Im Capillarrohr erhitzt, schwärzte sich dasselbe innerhalb 116 bis 120° C. ohne zu schmelzen.[1])



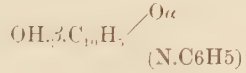
β-Naphtochinon

wurde von Stenhouse erhalten aus α-Amido-β-Naphtol mit Chromsäuregemisch.

Unterscheidet sich von α-Naphtochinon nicht nur durch die Farbe, sondern hauptsächlich durch die Geruchlosigkeit. Im vorliegenden Falle konnte selbst bei starkem Erwärmen kein Geruch constatirt werden.

Bildung des Anilidonaphtochinons.

Durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von β-Naphtochinon und Anilin wird der oben genannte Körper erhalten, dessen Zusammensetzung ist:



Liebermann und Jacobson, Ann. 211, 75.

Die Reaction wurde mit dem vorhin erhaltenen β-Naphtochinon ausgeführt und so das Anilid erhalten in prachtvollen, kirschrothen, grüngoldenen Nadeln, leicht sublimirbar, durch HCl zu einem gelbgefärbten Salze gelöst, das durch Wasser in seine Componenten zerlegt wurde. Das Anilid im Capillarrohr erhitzt war bei 240° C. noch nicht geschmolzen, womit die oben citirten Angaben in Uebereinstimmung stehen.

[1]) Erweicht unter Schwärzung innerhalb 115—120° C., Liebermann, Ann. 211.

Die Reduction des Diazoxydes ergab also die zwei Körper:

1. β-Naphtol,
2. Amido-β-Naphtol,

durch die verschiedene Löslichkeit in Wasser leicht zu trennen.

Die Bildung des β-Naphtols war durch zu heftige Reduction zu erklären und diese Operation mit der Vorsicht ausgeführt, dass von Anfang an gut gekühlt wurde, wodurch thatsächlich nur Amido-β-Naphtol erhalten wurde, das erst auf Zusatz von HCl als Salz sich ausscheidet.

War die Constitution des Diazoxydes durch dessen Reduction festgestellt, so fand erstere die Bestätigung durch die

Synthetische Darstellung.

Als Anhydrid des Diazoamido-β-Naphtols musste das Diazoxyd sich beim Diazotiiren des ersteren bilden.

Das α-Amido-β-Naphtol ist nach Zincke leicht zugänglich.[1])

3 g salzsaures Amido-β-Naphtol, 5 g mässig concentrirte HCl, 1,05 g $NaNO_2$, sehr vorsichtig diazotiirt, gibt zuerst eine reichliche Ausscheidung von β-Naphtochinon, das mit Anilin das oben beschriebene Anilid gab.

Das alkalisch gemachte Filtrat wurde 1—$1^1/_2$ h stehen gelassen, mit Ligroin erschöpft, das Lösungsmittel im Dunkeln verdunstet, ergab Krystalle vom charakteristischen Aussehen des Diazoxydes. Schmelzpunkt 94,5°.

---

[1]) B. 18, 705. Das nach Zincke erhaltene Amido-β-Naphtol wurde mit dem oben erhaltenen verglichen bezüglich Schmelzpunkt und Verhalten des Pikrates, wodurch ein ganz analoges Verhalten constatirt wurde.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte das Resultat.
0,0680 g Substanz, 10,2 ccm N, 15° C., 720 mm.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_8N_2O$	
16,2%	16,5%.

Nitrirung des Diazoxydes.

2—3 g gepulvertes Diazoxyd wurden in rauchende HNO_3 vom spec. Gew. 1,277 unter Kühlung langsam eingetragen.

Das Diazoxyd löst sich vollständig auf, die Lösung färbt sich dunkel braunroth und lässt auf Wasserzusatz einen krystallinischen gelben Körper fallen. Man setzt so lange Wasser zu, als noch eine Trübung entsteht, filtrirt nach 3—4^h ab.

Der gelbe Körper kann aus heissem Benzol oder heissem Alkohol umkrystallisirt werden und stellt rein gelb gefärbte kleine Krystalle dar, die auf dem Pt-Blech erwärmt, ohne zu schmelzen verpuffen.

Im Capillarrohr erhitzt, schwärzt sich der Körper bei 140° und ist bei 200° noch nicht geschmolzen.

Eine Probe des Nitroderivates löste sich beim Erwärmen nicht in NaOH, also kein Phenol; bei weiterem Erwärmen tritt rothe Farbstoffbildung ein, auf Zusatz von Wasser fallen rothe Krystalle.

Erwärmt man weiter, so wird der Körper zersetzt, es bildet sich ein Phenol, das auf Zusatz von NaOH löslich ist.

Die Bildung des rothen Farbstoffes ist daher nur intermediär.

Das HNO_3-Filtrat gibt bei längerem Stehenlassen eine krystallinische Ausscheidung, Schmelzpunkt 61° C., jedoch in so geringer Menge, dass weitere Reactionen damit nicht ausgeführt werden konnten.

Mehrere Analysen des zuerst beschriebenen Nitroderivates haben keine übereinstimmenden Resultate ergeben, so dass die Constitution desselben nicht aufgeklärt ist.

α-Naphtalindiazosäure, $C_{10}H_7.NH.NO_2$.

Das Filtrat des Diazoxydes enthält die alkalische Lösung der Säure.

Dasselbe ist schwach gelbroth gefärbt, wird mit Essigsäure vorsichtig angesäuert, worauf sich gelbe Flocken ausscheiden, die bald zu Nadeln krystallinisch erstarren.

Nach 3—4^h wird abfiltrirt, die Krystalle der Diazosäure mit Wasser gewaschen, auf unglasirtem Porzellan im Dunkeln getrocknet; man erhält so eine gelblich rothe Krystallmasse, die leicht aus Benzol oder Alkohol gereinigt werden kann.

Am raschesten gelingt das Umkrystallisiren, zugleich mit grösster Ausbeute, wenn die rohe Säure in kochendem Alkohol gelöst wird; die heisse, rothbraun gefärbte Lösung wird filtrirt und das Filtrat mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt.

So dargestellt erhält man die Säure in gelben glänzenden Krystallen von musivgoldenem Aussehen.

Schmelzpunkt 118—119° C., unmittelbar oberhalb dieser Temperatur verpufft die Säure.

Der Schmelzpunkt kann durch rasches Erhitzen um 4—5° gesteigert werden. Die α-Naphtalindiazosäure ist in den üblichen Solventien Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig leicht, in Ligroin schwer löslich.

Die Alkalisalze sind in H_2O und in Alkohol leicht löslich.

Die wässerige, genau neutralisirte Lösung der Säure gibt auf Zusatz von Pb-, Ag-, Ca-, Ba-Salzen Niederschläge der entsprechenden Diazosalze, die zum Theil ebenso explosiv sind wie die freie Säure.

Die Ausbeute beträgt 10% des Naphtylamins, so dass man sich leicht grössere Mengen derselben darstellen kann.

Die Analyse muss mit Vorsicht ausgeführt werden, die Substanz wurde immer mit CuO gemischt, wodurch leicht etwas zu viel H gefunden wird; ferner mit langer vorgelegter Cu-Spirale, da sonst Stickoxyde in die Kalilauge übergehen, wovon man sich leicht mit JK-Stärkelösung überzeugen kann.[1])

Die musivgoldgelbe Farbe ist charakteristisch für die α-Naphtalindiazosäure, die früher dargestellte Diazobenzolsäure ist farblos.

Analyse:

0,1198 g	Substanz	0,0473 H_2O
		0,2824 CO_2
0,2088 „	„	0,0831 H_2O
		0,4900 CO_2
0,2794 „	„	0,1097 H_2O
		0,6557 CO_2
0,2384 „	„	32,5 ccm Stickstoff
		720 mm, 14° C.
0,0373 „	„	5,1 ccm Stickstoff
		720 mm, 17° C.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_7.NH.NO_2$	
C = 63,8	64,0, 64,0, 64,2
H = 4,20	4,3, 4,3, 4,4
N = 14,8	15,1, 15,0.

Salze der Diazosäure.

Für die Darstellung derselben wird am besten reine Säure in Wasser suspendirt und durch vorsichtiges Zutropfen von NH_3 in Lösung gebracht. Es gelingt nicht, die Säure vollständig zu lösen, ohne einen Ueberschuss von Alkali; man

[1]) Man versäume nicht, die KHO vor dem Gebrauche zu prüfen, die meiste des Handels gibt die Reaction mit JK-Stärkekleister.

erwärmt daher die nicht ganz neutralisirte Lösung im Dampfbade bis zu 70° C. und filtrirt, wodurch eine ganz neutrale, klare Lösung der Diazosäure resultirt.

Das Silbersalz, $C_{10}H_7.N_2O_2.Ag$.

Durch Versetzen der klaren ammoniakalischen Lösung mit $AgNO_3$. Man arbeitet am besten mit sehr verdünnten Lösungen und im Dunkeln. Der Niederschlag wird beim Erwärmen krystallinisch, ist gut filtrirbar, wurde auf dem Filter ausgewaschen, im Exciccator getrocknet und nach Thiele-Vollhard analysirt.

0,0672 g Substanz 0,0248 g Ag.

Berechnet:		Gefunden:
für $C_{10}H_7.N_2.O_2Ag$		
36,73	Ag	36,90

Das Bleisalz, $(C_{10}H_7.N_2.O_2.)2Pb + C_{10}H_7.N_2O_2H$,

erhalten durch Fällen der neutralen ammoniakalischen Lösung mit essigsaurem Blei.

Analyse:

0,0822 g Substanz 0,032 $PbSO_4$
0,0459 „ „ 0,018 $PbSO_4$

Berechnet:	Gefunden:
für $PbSO_4$	
39,4	38,93 und 39,2.

Das vorliegende Bleisalz gehört zur Klasse der übersauren Salze.

Molecularverbindungen der neutralen Salze mit Säuren, wo die Säure die Rolle von Krystallwasser spielt.[1])

[1]) Bernthsen, 4. Auflage, 160.

Methylester der Diazosäure.

Letztere reagirt nach den beiden tautomeren Formeln:

$C_{10}H_7.NH.NO_2$ und $C_{10}H_7.N = N.H.NO_2$

$C_{10}H_7.\overset{\curlyvee}{N}.CH_3.NO_2$ $\qquad$ $C_{10}H_7.\overset{\curlyvee}{N} = N.CH_3.O_2$

α-Ester $\qquad$ β-Ester

als Na-Salz in der α-Form,
als Ag-Salz in der β-Form.

α-Ester, $C_{10}H_7.N.CH_3.NO_2$.

5 g Säure in Methylalkohol gelöst und mit der berechneten Menge Na (Methylat) neutralisirt, mit einem geringen Ueberschuss JCH_3 8—14 Tage bei Zimmertemperatur, vor Licht geschützt, stehen lassen.

Nach dieser Zeit der grösste Theil des Methylalkohols abdestillirt und die Lösung in schwach alkalische H_2O gegossen, um die noch unveränderte Säure wiederzugewinnen.

Der Ester mit Aether aufgenommen und der mit $CaCl_2$ getrocknete ätherische Extract zum grössten Theil vom Aether befreit.

Beim Verdunsten des letzten Theils des Aethers, am besten im Vacuum, hinterbleibt ein dunkles Oel, das nach 12—14 Tagen im Eisschrank krystallinisch erstarrt.

Die Krystalle werden auf einer unglasirten Thonplatte von der Mutterlauge befreit und in heissem Ligroin gelöst.

Beim Erkalten scheidet sich ein hellgelb gefärbtes Oel aus, das in der Kälte nach 2—3 Tagen zu grossen, tafelförmigen, gelbroth gefärbten Krystallen erstarrt.

Die Reinigung mit heissem Ligroin wurde vier Mal wiederholt; das resultirende Produkt zeigt immer grössere Tendenz zur Krystallisation und die Färbung nimmt an Intensität ab. Bei der letzten Reinigung scheiden sich beim Erkalten der

heissen Ligroinlösung sofort glasartige, harte, glänzende Krystalle aus, die Anfangs fast farblos sind, im Licht sich rasch gelbroth färben: der α-Methylester, Schmelzpunkt 54,5—55° C. Der Ester ist in reinem Zustande geruchlos, die Mutterlauge enthält keinen β-Ester (Reaction mit Eisessignaphtylamin).

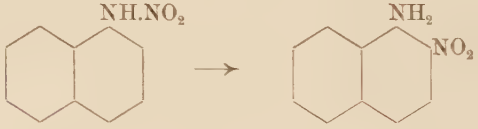
Analyse:

0,1821 Substanz	0,0790 H_2O	0,4380 CO_2
0,0436 Substanz	5,5 ccm N	14° C., 720 mm.

Berechnet:		Gefunden:
	für $C_{10}H_7.N_3CH.NO_2$	
4,94, 65,3 C	.	4,8 H, 65,07 C
13,86 N		14,0 N.

Umlagerung der Diazosäure.

Die offenbar gezwungene Atomgruppirung $NH.NO_2$ geht durch Einfluss der Mineralsäuren unter Energieverlust leicht in die stabilere Form $NH_2.NO_2$ über.



Diese Umlagerung findet statt:

1. Durch Auflösen der Diazosäure in concentrirter H_2SO_4, Fällen mit H_2O.

2. Durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in die absolut ätherische Lösung der Säure.

3. Durch Versetzen der essigsauren Lösung der Säure mit einigen Tropfen H_2SO_4.

Für die Reindarstellung des $C_{10}H_6.NO_2NH_2$ ist die dritte Methode die vortheilhafteste.

Die eisessigsaure Lösung der Diazosäure wird mit einigen Tropfen H_2SO_4 versetzt; die Anfangs rein gelbe Lösung färbt

sich zusehends dunkel und nach 3—4^h ist die Umlagerung vollendet.

Die Eisessiglösung in H_2O gegossen, scheidet sich ein dunkel gefärbter Körper ab, der nach 3—4^h gut filtrirbar ist und das unreine Nitronaphtylamin darstellt.

Die Reinigung desselben gelingt nur mit überhitztem Wasserdampf: bei 120—180° C. gehen gelbrothe Krystalle über, die zum Theil schon im Kühler bleiben, zum grösseren Theil im Destillat als wollige Nadeln sich ausscheiden.

Die direkt durch Destillation erhaltenen Krystallnadeln hatten den Schmelzpunkt 135°.

Wurden fünf Mal aus Alkohol und drei Mal aus Benzol bis zum constanten Schmelzpunkt 140,5° C. umkrystallisirt.

Der Schmelzpunkt des Orthonitro-α-Naphtylamins, $NH_2 : NO_2 = 1 : 2$, ist in der Literatur mit 144° angegeben.[1])

Das so gereinigte Produkt stellt goldgelbe, diamantglänzende, harte Nadeln dar, mit grünem Oberflächenglanz.

Eine N-Bestimmung bestätigte die Identität des Körpers.

0,0370 g Substanz, 5,2 ccm N, 718 mm, 21° C.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_6.NH_2.NO_2$	
14,9%	15,0%

Das Orthonitro-α-Naphtylamin löst sich farblos in starker HCl, H_2O bewirkt gelbe Fällung. In heissem H_2O löslich, fallen beim Erkalten wollige Nadeln. Identificirt wurde das Orthonitro-α-Naphtylamin ferner durch

Die Reduction zum Diamin.

[1]) Lellmann, B. 19, 802.

Bei der Reduction, die in kochender, verdünnter H_2SO_4 mit Zn-Staub ausgeführt wurde, bleibt beim Abkühlen der Lösung das unlösliche schwefelsaure Salz der Base beim abfiltrirten Zn-Staub und wird beim Erhitzen mit Soda in Freiheit gesetzt.

Die freie Base, die sich leicht färbt, wurde als schwefelsaures Salz umkrystallisirt.

Das freie Diamin stellt farblose, perlmutterglänzende Nadeln dar. Schmelzpunkt 92°.[1])

Die an gleicher Stelle angeführten Farbenreactionen: grüne Farbe mit $FeCl_3$, gelbe Flocken mit Bichromat, Fluorescenz der ätherischen Lösung, waren nicht deutlich und überzeugend genug, so dass das Diamin noch synthetisch dargestellt wurde und zwar durch Reduction des Phenylazo-β-Naphtylamins. Letzteres wurde erhalten durch Combination von Diazobenzolchlorid und β-Naphtylamin in alkoholischer Lösung.

Der so erhaltene Farbstoff und das Orthonitro-α-Naphtylamin wurden in der angegebenen Weise gleichzeitig nebeneinander reducirt und die beiden Diamine auf die besprochenen Farbenreactionen geprüft, wodurch vollständige Uebereinstimmung resultirte. Die anfänglich mangelhaft auftretende Grünfärbung mit $FeCl_3$ erklärt sich durch einen geringen Ueberschuss an H_2SO_4.

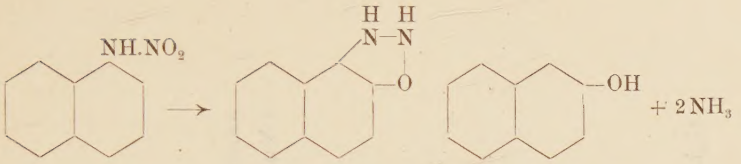
Reduction der Diazonaphtalinsäure.

Nach der Analogie mit der Diazobenzolsäure wurde Naphtylhydrazin erwartet.

Das Hauptprodukt der Reduction ist jedoch β-Naphtol, dessen Bildung man leicht erklären kann durch einen intermediären Ringschluss des Moleküls.

---

[1]) Bamberger, B. 22, 1378, ist derselbe mit 94° angegeben.



2 g Säure in 100 g H_2O mit Na-Methylat neutralisirt und unter Kühlung 50 g Na-Amalgam, 4 %, eingetragen.

Die Anfangs gelbe Lösung wird grün, dann hellgelb.

H-Entwicklung kaum zu beobachten.

Diazo- und Isodiazokörper konnten mit R-Salz nicht nachgewiesen werden.

Hydrazin mit Fehling'scher Lösung nur in Spuren (unsicher).

Bei der Reduction bilden sich geringe Mengen harzartiger Körper, von denen abfiltrirt wurde.

Das Filtrat mit H_2SO_4 angesäuert, gibt weisse, reichliche Flockenausscheidung, die abfiltrirt sich rasch färben und aus heissem H_2O mit Thierkohle gereinigt wurden.

Weisse Krystalle, Schmelzpunkt 119—120°, β-Naphtol, mit Chloroform-Reaction identificirt.

In dem saueren, ausgeätherten Filtrat wurde NH_3 nachgewiesen, HNO_2 fehlte vollständig.

Zusammenstellung.

α-Diazonaphtalin und alkalisches Ferridcyankalium

Azonaphtalin, $C_{10}H_7.N = N.C_{10}H_7$

α-Naphtylamin, $C_{10}H_7.NH_2$

Naphtalindiazosäure, $C_{10}H_7.NH.NO_2$

Constitution bewiesen durch

Umlagerung

$$C_{10}H_7NH.NO_2 \longrightarrow C_{10}H_6\begin{cases}NH_2\\NO_2\end{cases}$$

Naphtalindiazoxyd, $C_{10}H_6.N_2.O$

Constitution bewiesen durch

Reduction

$$C_{10}H_6.N_2O + H_2 = C_{10}H_6\begin{cases}NH_2\\OH\end{cases} + NH_3$$

Synthetische Darstellung

$$C_{10}H_6\begin{cases}N{=}N.OH\\OH\end{cases} \longrightarrow C_{10}H_6\begin{cases}N\\O\end{cases}\!\!>\!N$$